



CIRAD-Forêt

IDEFOR

Département Forestier

Bingerville - ABIDJAN - Anguédédou
République de Côte d'Ivoire

FORMATION A LA VALORISATION ENERGETIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

En collaboration avec le

**PÔLE REGIONAL AFRICAIN
DE THERMOCHIMIE**



Ademe



IEPF



MODIFICATIONS DES CONSTITUANTS DU BOIS SOUS L'EFFET DE LA CHALEUR ET CONSEQUENCES SUR SES PROPRIETES

Patrick Rousset

Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement,
Montpellier, France.

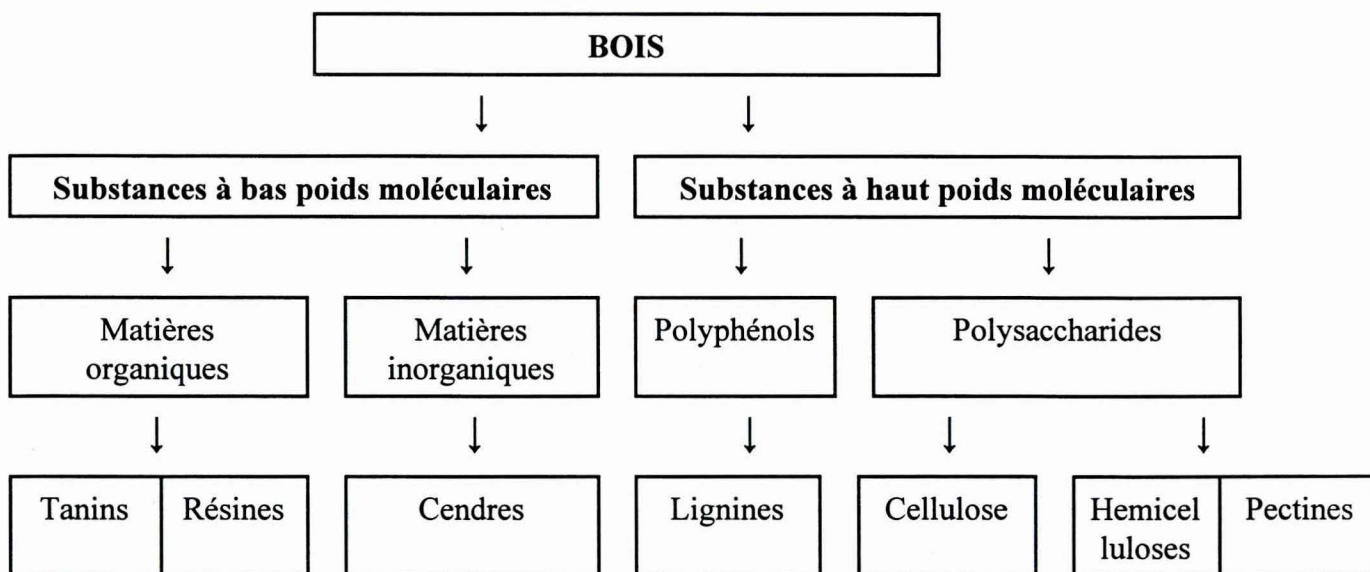
1 - COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS

L'analyse organique élémentaire montre que les pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont à peu près les mêmes pour tous les bois. Ainsi, on admet que le bois anhydre contient en masse :

- 49 à 50% de carbone,
- 43 à 44% d'oxygène,
- 6% d'hydrogène,
- 0.2 à 0.5% d'azote.

Ceci est très remarquable si l'on considère les différences énormes qui peuvent exister d'une essence d'arbre à une autre, tant sur le plan morphologique que sur le plan des espèces chimiques en présence. La plupart des auteurs classent les constituants chimiques du bois en deux groupes de substances :

- substances macromoléculaires (celluloses, hemicelluloses, lignine),
- substances de faible poids moléculaire (extraits, substances minérales).



La proportion des composés à haut poids moléculaire contenus dans les parois cellulaires représente en moyenne 95% du matériau bois ; 40 à 50% pour la cellulose, 15 à 30% pour la lignine et 10 à 30% pour les hémicelluloses (**Tableau 1**).

Tableau 1: Répartition moyenne des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux (% en masse)

	Résineux	Feuillus
Cellulose %	42 +/- 2	45 +/- 2
Hémicellulose %	27 +/- 2	30 +/- 5
Lignines %	28 +/- 3	20 +/- 4
Extractibles %	3 +/- 2	5 +/- 4

1.1 - LA CELLULOSE

La cellulose constitue la structure de base des cellules végétales et cette substance naturelle est la plus importante produite par tous les organismes végétaux (environ 40% du carbone se retrouve dans la cellulose). Dans son état naturel, elle est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est constamment associée aux hémicelluloses, le complexe cellulose-hémicellulose prend alors le nom d'holocellulose. Elle appartient à la classe des oses (polyalcools contenant une fonction aldéhyde ou cétone correspondant à la formule brute $C_x(H_2O)_y$). Ce polyholoside a la formule brute suivante : $(C_6H_{10}O_5)_n$ ou "n" peut prendre des valeurs de quelques milliers à 10000 environ. Le poids moléculaire de ces chaînes serait de 15000 à 20000, soit une longueur de 5 à 7 μm . [KROTKINE 84].

La détermination de la structure est relativement récente. C'est un corps chimiquement bien défini et constituée à 98% d'unités β -O glucopyranose reliées par des liaisons $\beta(1-4)$ glucosidiques (**Figure 1**). En fait l'unité répétitive est le cellobiose [HALUK 94], c'est à dire 2 cycles glucopyranose avec leur liaison glycosidique $C1\beta-C4$. Cette dernière n'est pas plane et des liaisons hydrogènes intra-moléculaires sont ainsi favorisées. Cette configuration confère à la cellulose une linéarité et une rigidité exceptionnelle. Ces chaînes présentent toutefois des désorganisations locales tous les 600Å.

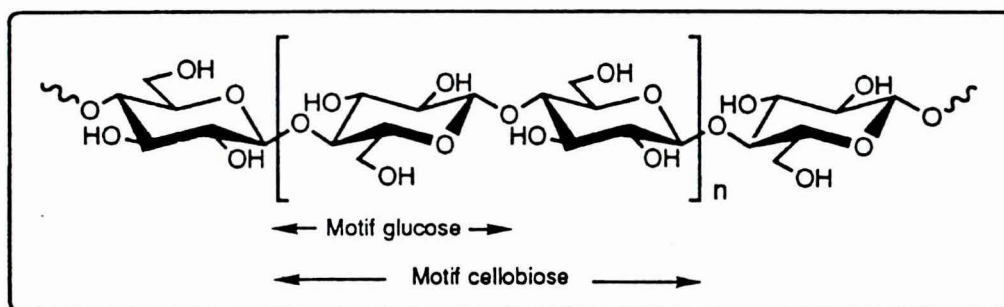


Figure 1: Représentation schématique de la molécule de cellulose

Les chaînes cellulosiques se regroupent pour former la fibrille élémentaire dont le caractère cristallin a été vérifié par diffraction aux rayons X. Le diamètre d'une chaîne élémentaire est de 0.5nm alors que celui de la fibrille élémentaire est de 3.5nm. On peut résumer l'édifice régulier observable de la façon suivante :

- la chaîne élémentaire constituée par l'association des motifs répétitifs de cellulose,
- la fibrille élémentaire constituée par l'assemblage de 16 chaînes élémentaires,
- 4 fibrilles s'associent pour former la microfibrille de 12 nm,
- enfin l'association de 4 de ces microfibrilles constitue la microfibrille de 25 nm visible en microscopie électronique dans la paroi des cellules des plantes .

Certains auteurs expliquent la grande résistance aux attaques chimiques et la relative stabilité thermique de la cellulose par le caractère très structuré des fibrilles bloquant les groupements hydroxyles. En effet l'absorption d'eau, à l'origine de l'initiation de la majorité des réactions biochimiques, dépend du nombre des groupements -OH non liés entre eux. Le rôle des fibrilles, dispersées dans une matrice amorphe d'hémicelluloses de nature plastique, est de transformer cette dernière en un système élastique présentant une résistance élevée à la traction. Lors de la dégradation de la cellulose par des agents chimiques, on a établi l'existence de sites fragiles, à des intervalles déterminés sur les fibrilles élémentaires, qui sont attaquées préférentiellement. On explique ce phénomène par une désorganisation locale des chaînes [SHAFIZADEH 73].

1.2 - LES HEMICELLULOSES

Elles participent, comme la cellulose, à l'édifice de la paroi du bois. Elles se déposent comme un ciment entre les microfibrilles cellulosiques qui forment le squelette de la paroi cellulaire. Elles protègent donc le réseau cristallin de la cellulose. Jouant un rôle important dans les transformations thermochimiques du bois, plusieurs auteurs se sont particulièrement attachés à une description approfondie de ce polysaccharide.

On regroupe sous le nom d'hémicelluloses tous les polysaccharides (ou polyosides) autres que la cellulose et les substances pectiques présentes dans la paroi cellulaire .Ce sont des molécules constituées par des polyosides à courtes chaînes ramifiées (**Figure 2**)

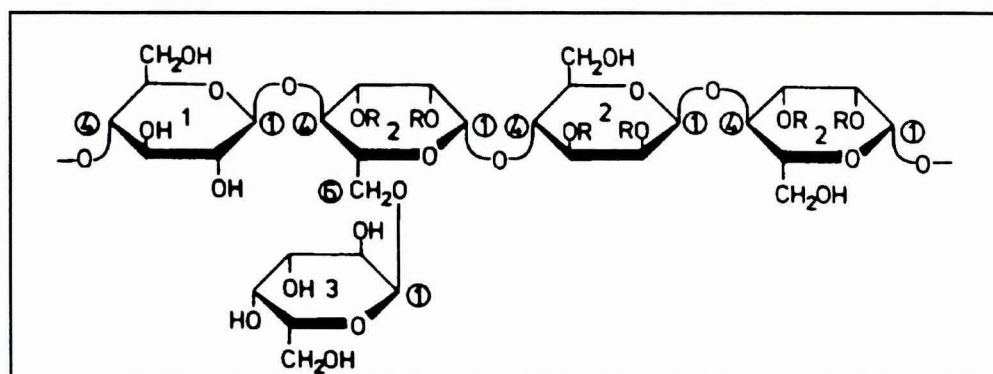


Figure 2 : Exemple de structure d'hémicelluloses (galactaglucomannanes)

Leur diversité est très importante et leur étude type par type reste encore très incomplète en raison des difficultés énormes rencontrées lorsqu'on essaie de les extraire du bois [KROKTINE 84]. Elles se composent d'hexoses, de pentoses, d'acides uroniques et d'autres sucres en quantité plus faible. Suivant les sucres obtenus lors de l'hydrolyse des hémicelluloses, on distingue :

- les hexoses dont l'hydrolyse conduit à des sucres en C6 (mannanes, galactanes, acide uronique),
- les pentosanes dont l'hydrolyse conduit à des sucres en C5 (xylanes et arabinanes).

Les différents groupes d'hémicelluloses ont été décrites par [JOSELEAU 80] (**Tableau 2**). La figure 3 représente la formule des sucres (unités monomériques) composant les hémicelluloses.

Groupe	Hemicelluloses	Type de liaison dans la chaîne principale
Xylanes	Arabinoxylanes 4-O-méthyl-gluronoxylanes Arabino-4-O-méthylglucuronoxylanes Galactoarabinoxylanes hétéro xylanes complexes	$\beta(1-4)$
Mannanes	Galactomannanes Glucomannanes Galactoglucomannanes	$\beta(1-4)$
Galactanes	Galactanes acides	$\beta(1-4)$ $\beta(1-6)$
Arabino-galactanes	Glucuronoarabinogalactanes	$\beta(1-3)$ et $\beta(1-6)$
Glucanes		$\beta(1-3)$ et $\beta(1-4)$

Tableau 2 : Les différents groupes d'hémicelluloses [JOSELEAU 80]

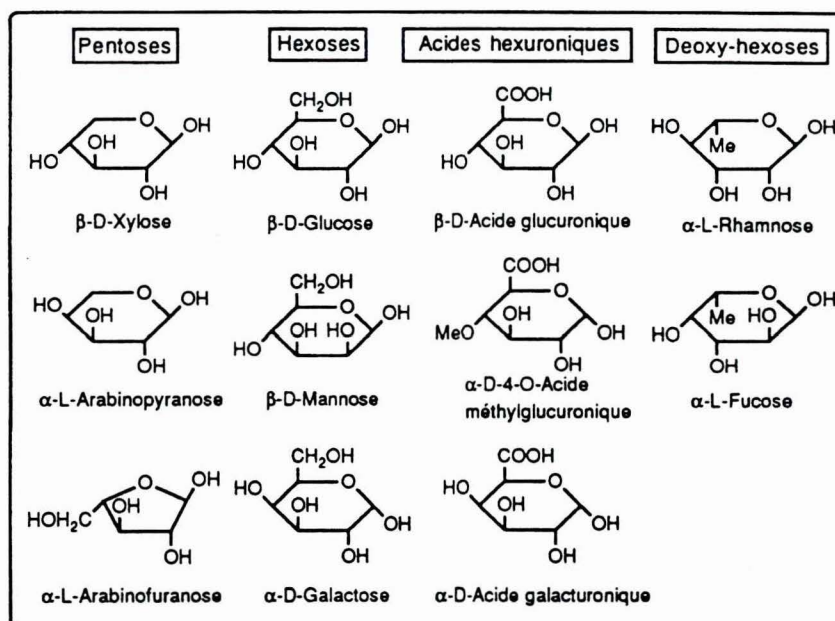


Figure 3 : Formule des monomères d'hémicelluloses.

Le pourcentage d'hémicellulose varie selon que l'on a affaire à des gymnospermes ou à des angiospermes [SJÖSTROM 81]. Enfin d'un type cellulaire à l'autre, la composition en polysaccharides des parois secondaires est très différente alors qu'elle est très similaire dans les parois primaires (**Tableau 3**).

Types de polysaccharide		Caractéristiques
Paroi primaire	Cellulose Hémicellulose Pectines	β -1,4-glucane(faible degré de polymérisation) Xyloglucane;arabinoxylane Polygalacturonane Rhamnogalaçturonane Galactane Arabinane Arabinogalactane
paroi secondaire	Cellulose Hémicellulose	β -1,4-glucane(haut degré de polymérisation) Xylane(types variés) Glucomannanes Galactoglucomannanes

Tableau 3: Principaux types de polysaccharides dans la paroi cellulaire végétale
[JOSELEAU 80]

1.3 - LES LIGNINES

Elles assurent le colmatage des espaces interfibrillaires et elles donnent au bois sa rigidité et sa résistance à la compression. La lignine est un haut polymère non répétitif de structure amorphe comportant une très forte proportion de noyaux aromatiques. Elle forme un réseau tri-dimensionnel infini. La structure monomoléculaire de la lignine n'est pas encore parfaitement connue en raison des problèmes considérables que pose son extraction sans altération. Son isolation est pratiquement impossible sans dégradation [KROTKINE 84]. On peut toutefois noter qu'elle provient de la copolymérisation de 3 alcools phényl-propénoïques.

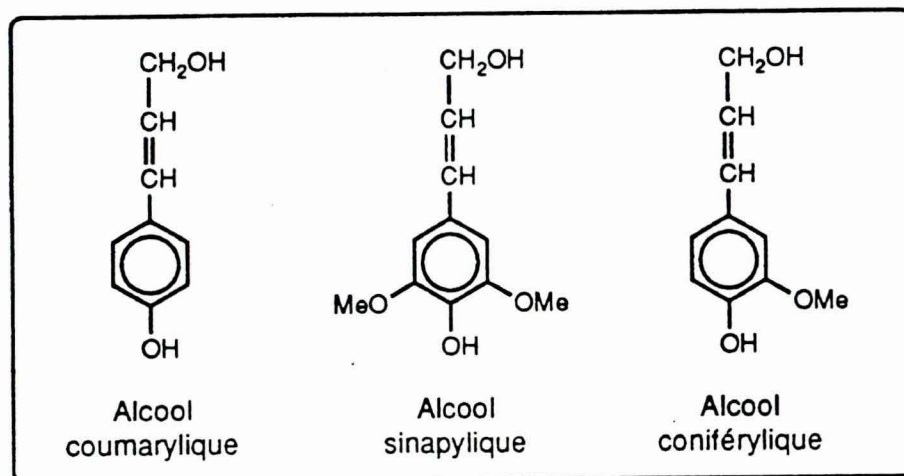


Figure 4 : Motifs élémentaires de la lignine

Le cycle aromatique peut être substitué par les radicaux du tableau suivant, formant les cycles hydroxy-benzoylé (H), guaïacyle (G) et syringyle (S) :

Nom du cycle	Hydroxy-benzoylé (H)	Guaïacyle (G)	Syringyle (S)
Substitution du cycle	4-hydroxy	3 méthoxy-4 hydroxy-	3,5 diméthoxy-4 hydroxy-
OH	alcool coumarylique	alcool coniférylique	alcool sinapylique

Tableau 4 : Radicaux substituant le cycle aromatique des lignines

Le type de liaison intermonomérique le plus fréquemment rencontré dans les lignines est la liaison labile β -O-4 alkyl aryl éther (Figure 5). D'autres types d'unions intermonomériques font intervenir des liaisons carbone-carbone par exemple. La thioacidolyse, coupe de façon spécifique les liaisons β -O-4 et permet de caractériser la composition monomérique des lignines [MONTIES 91; ROLANDO et al 92].

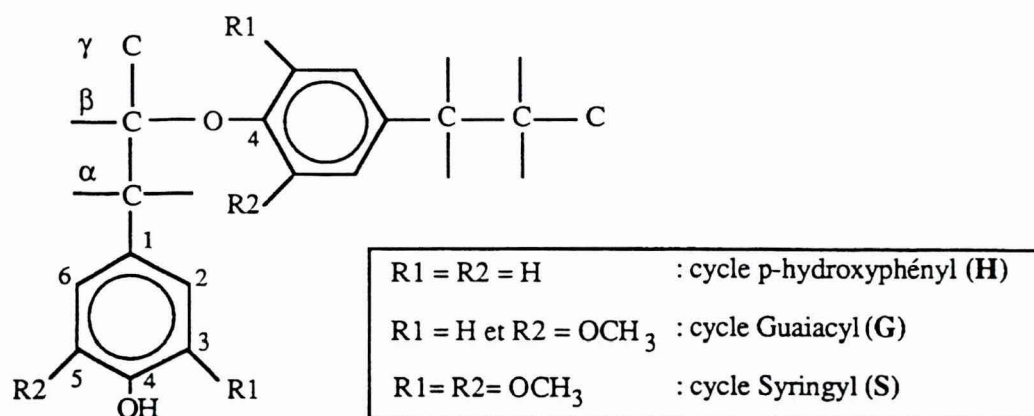


Figure 5 : Structure et nomenclature (H,G et S) des unités phénylpropane des monomères constitutifs des lignines-Structure de la liaison β -O-4 alkyl aryl éther la plus fréquente.

Les différentes étapes de biosynthèse enzymatique des précurseurs de la lignine ont été schématisées à partir du glucose [CROSS 1978]. Ces monomères sont associés de différentes façons mais la structure d'ensemble n'a été élucidée que dans le cas des conifères. Freudenberg associé à Neish (68) ont été les premiers à produire in vitro une lignine appelée déhydro-polymère (DHP). On retrouve donc plusieurs modèles de lignines dans la littérature. Monties explique cette diversité par la grande hétérogénéité de ce composé due aux fréquences des monomères, des liaisons intermonomères et des liaisons avec les autres molécules du bois rendant difficile l'élucidation de ces structures. La variabilité de la composition de la lignine est également plus grande chez les feuillus (angiospermes) que chez les conifères (gymnospermes)(Tableau 5).

	% Hydroxy-benzoyl	% Guaiacyl	% Syringyl
Gymnospermes	6 à 7	90 à 89	4
Angiospermes	5 à 7	45 à 47	50 à 46

Tableau 5 : Pourcentage des diverses unités dans les deux grandes classes de bois [FAIX76].

D'autre part, la composition de la lignine est très influencée par l'âge de l'arbre et son hétérogénéité est renforcée selon sa localisation dans la cellulose (parois secondaires S1 et S2, lamelle, moyenne, parenchyme).

Le phénomène d'association intime entre fraction polysaccharidique (cellulose et hémicellulose) et lignine, au niveau de la paroi cellulaire, constitue le complexe lignine - carbohydrates (LCC). Celui-ci est fonction de la diversité des interactions extramoléculaires et il a été montré d'après de nombreux résultats expérimentaux, que des liaisons chimiques sont très probablement impliquées dans la formation de ce complexe lignino-polysaccharidiques, en dehors des associations classiques du type liaison hydrogène ou forces Van der Waals [JOSELEAU et GANCET 81].

1.4 - LES COMPOSES EXTRACTIBLES DES MATIERES LIGNO CELLULOSIQUES

Le terme "extraits" recouvre un grand nombre de constituants qui peuvent être extraits avec des solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane.

Le taux d'extractibles est très variable d'une essence à l'autre, de 1,2 % de la masse sèche pour un feuillus à 3,5 % voire 10 % pour un résineux [SJÖSTROM 81]. Leur composition et la qualité de ces produits varient beaucoup non seulement avec l'espèce mais aussi avec les conditions écologiques et avec les saisons. Certaines propriétés intrinsèques au bois sont dues à la présence de ces composés.

De nombreuses espèces contiennent des substances extractibles toxiques pour les bactéries, champignons et termites [BASCH et al 77]. D'autres extraits confèrent la couleur ou l'odeur au bois et transforment son comportement physico-chimique en modifiant sa densité et sa porosité [HILLIS 75]. Une partie de ces extraits est appelé "résine", terme qui ne caractérise pas des constituants chimiques mais plutôt un aspect physique. Néanmoins, on peut citer les composés suivant qui eux caractérisent la résine : terpènes, lignanes, flavonoïdes et autres composés aromatiques. Ces composés se divisent en 3 grands groupes :

- les composés aliphatiques,
- les terpènes,
- les composés phénoliques.

1.4.1 - Les composés aliphatiques

Les acides gras insaturés linoléiques, linoléniques et oléiques (C18) sont les principaux acides de cette classe. Le taux des alcools et alcane est relativement faible ; l'arachinol (C20), le beheniol (C22) et le lignocérol (C24) sont les plus représentés. Ils sont caractérisés par leur lipophilie et leur stabilité.

Groupe	Structure	Remarques
n-alcane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	$n=8-30$
Alcools gras	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$	$n = 16-22$
Acides gras	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	$n = 10-24$
Graisses (glycérol esters)	CH_2-OR $\text{CH}-\text{OR}'$ $\text{CH}_2-\text{OR}''$	R,R',R'' peuvent être des dérivés d'acides gras ou des hydrogènes
Cires (esters d'autres alcools)	$\text{RO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ RO-stérol $\text{RO-hydroxy-terpènes}$	R est un dérivé d'acide gras
Subérine	$(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m$ $(-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-)_m$	$n = 18-28$

Tableau 6 : Les extractibles aliphatiques

1.4.2 - Les terpènes et les terpénoïdes

Ces composés sont fréquemment rencontrés dans les exsudats ou écoulements résiniques des arbres tels que l'Angélique, le Wapa ou les pins. Ils constituent la résine avec les acides gras, les stérols, les cires, ...

Leur importance est liée à la structure de leur noyau polyaromatique qui leur donne des propriétés intéressantes du point de vue biologique en particulier en préservation des bois. Ils constituent ce que l'on appelle les huiles volatiles. Ils sont caractérisés par la condensation (au cours d'une polycondensation, il y a perte d'une molécule d' H_2O ou HCl par exemple) d'unité isoprène (méthyle-2-butadiène) et suivant leur nombre, ils sont subdivisés en plusieurs catégories : mono (2 unités), sesqui (3 unités) di (4 unités), ... ils peuvent être linéaires ou le plus souvent cycliques. Ce sont des hydrocarbures purs, tandis que les terpénoïdes sont des terpènes du type polyisoprène possédant des fonctions hydroxyle, carbonyle, carboxyle et ester.

1.4.3 - Les composés phénoliques

Dans ces produits, nous trouvons des composés largement répandus comme les flavonoïdes. Parmi ceux-ci nous pouvons porter une attention particulière à la famille des tanins. On entend par tanins toute molécule d'origine phénolique capable de former avec les protéines un complexe qui précipite. On peut par exemple leur attribuer l'imperméabilité et l'imputrescibilité des peaux par précipitation du collagène ou l'astringence de certains végétaux car ils précipitent les protéines de la salive qui perd ainsi ses qualités lubrifiantes. Les tanins sont des phénols de PM (500 à 3000). Ils peuvent représenter jusqu'à 20% de la matière sèche du bois.

Ils se divisent en 2 classes :

- les pyrogalliques (ou tanins hydrolysables),
- les catéchiques (ou tanins condensés non hydrolysables).

Les premiers sont des esters d'acide gallique ou ellagique caractéristiques des tanins pyrogalliques (**Figure 6**). Ils sont dérivés d'acides phénoliques en particulier par estérification du glucose et ils se trouvent uniquement dans les feuillus.

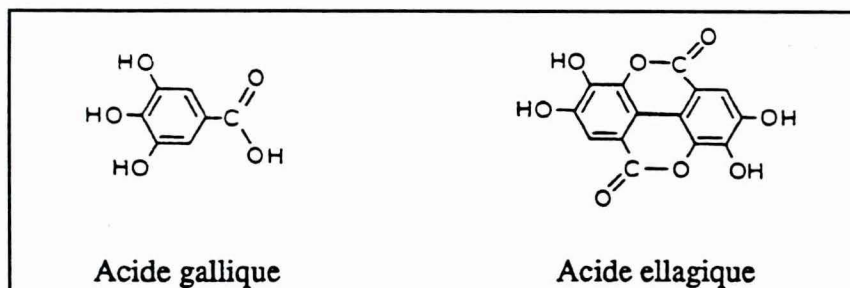


Figure 6 : Acides phénoliques caractéristiques des tanins pyrogalliques

Quant aux tanins catéchiques, ils sont présents dans toutes les essences. Freudenberg a montré que ces tanins sont des polymères de flavanol 3 et de flavanol 3,4 (**Figure 7**). En effet, la structure chimique de ces composés est très voisine des tanins condensés et de nombreuses substances sont responsables de la coloration jaune de certains bois.

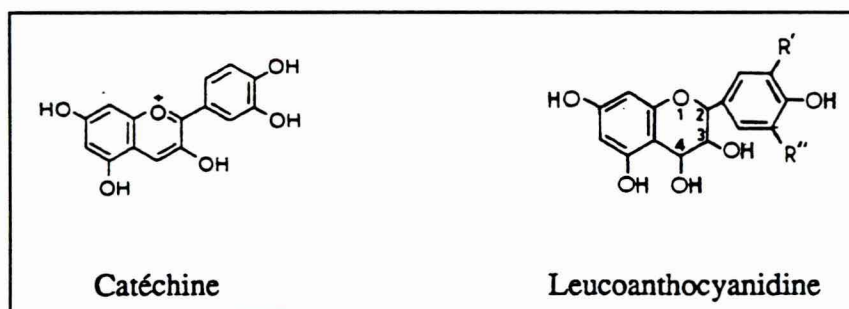


Figure 7 : Composés caractéristiques des tanins catéchiques

2 - REPARTITION DES CONSTITUANTS CHIMIQUES DANS LES PAROIS

Ayant décrit séparément les différents composés qui entrent dans la composition de la paroi cellulaire du bois, il reste à préciser leur répartition dans celle-ci. Cette étude a été faite en détail par plusieurs auteurs dont Fengel en 1970. Il a proposé un schéma synthétique dans lequel la place de chaque polymère est précisée. On y voit une microfibrille de 25 nm de diamètre, composée de ses 4 microfibrilles de 12 nm, elles-mêmes constituées de leurs 16 fibrilles élémentaires. L'ensemble est cimenté par les hémicelluloses ; la lignine, qui se dépose en dernier, vient entourer l'ensemble et assure la cohésion des différentes microfibrilles dans une paroi et l'adhérence des différentes parois entre-elles. C'est aussi la lignine qui assure la cohésion des cellules entre-elles.

D'autres auteurs ont donné une répartition plus approfondie des trois polymères principaux dans les différentes couches de la paroi cellulaire. On peut décrire chacune des observations de la façon suivante :

- la couche intercellulaire, fine membrane est constituée de substances pectiques. Certains champignons s'attaquent à celle-ci et peuvent diminuer sensiblement la résistance mécanique du bois. [KELLER],
- la paroi primaire est plastique et très hydrophile car riche en hémicelluloses. Elle est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de celluloses enchevêtrées (5 à 10 %) de façon aléatoire dans lesquelles se déposent de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses (15 à 20 %). L'eau peut représenter jusqu'à 90 % de son poids [ROLAND 80],
- la paroi secondaire présente une structure en couches qui se sont déposées successivement. Elle est extensible et peu hydratée (20% au maximum d'eau). Les microfibrilles de celluloses, hautement cristallines [ROLAND 80]) s'orientent en une texture parallèle, différente de celle que l'on observe sur la paroi primaire. Elle comprend également des matières pectiques, des hémicelluloses et de la lignine.

- les couches S1 et S3 : les hélices forment une hélice à pente faible, elles sont orientées à 90° par rapport à l'axe de la cellule. Cette orientation confère au bois une bonne résistance à la compression.
- la couche S2 : elle est composée de 15 à 20 % de lignines. Elle contiennent 70 % de la cellulose totale. L'angle moyen des micro fibrilles est d'environ 20° par rapport à l'axe de la cellule ce qui donne au bois une résistance à la tension. Elle est responsable du comportement physique de la cellule en raison de son épaisseur très importante par rapport aux autres couches.

Les nouvelles propriétés du bois acquises, après un traitement thermique de l'ordre de 250°C, seront certainement très différentes des propriétés du bois avant traitement, notamment en ce qui concerne la teneur en eau, sa résistance aux champignons et autres attaques de xylophages ainsi que son comportement mécanique. Ces nouvelles propriétés seront fonction des altérations plus ou moins importantes des constituants du bois. L'état actuel des connaissances des mécanismes de thermodégradation sur les propriétés biologiques, physiques et mécaniques du bois font l'objet de la deuxième partie.

3 - TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES AU COURS DU TRAITEMENT

Nous avons vu que le bois subissait des pertes de masses au cours du traitement thermique avec émission de gaz. Dans ce chapitre, nous allons nous contenter d'analyser les transformations de structure et de composition chimique du bois au niveau des principales molécules constitutives que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La plupart des études ont utilisé la méthode thermogravimétrique (méthode permettant de suivre les cinétiques de réaction en enregistrant en continu le poids d'un échantillon lors d'un traitement en régime isotherme ou dynamique) couplée à la spectrométrie de masse, la spectrométrie infra-rouge et les analyses chimiques.

D'une manière globale, 2 types de réactions lors d'une torréfaction peuvent être observées :

- un groupe de réactions de type rapide durant les 90 premières minutes. Cet auteur a montré que ce groupe a une action prépondérante sur la variable "perte de poids" durant les 45 premières minutes de torréfaction qui décroît ensuite en importance pour devenir minimal au bout de 90 minutes. Cette évolution se fait indépendamment de la température dans la plage de 220° à 300°C,
- un groupe de réactions lentes homocinétiques au delà des 90 minutes. D'après les auteurs, ce groupe correspond aux polymérisations et aux réorganisations des fibres cellulosiques et des produits carbonés nouveaux apparus lors des réactions précédentes [CAZILLAC 88].

3.1 - LA CELLULOSE

A haute température, c'est à dire supérieur à 300°C, les résultats de la littérature sont en concordance en ce qui concerne les mécanismes de dégradation de la cellulose. Par contre, en dessous de 300°C, les hypothèses sont dispersées notamment en ce qui concerne la cristallinité.

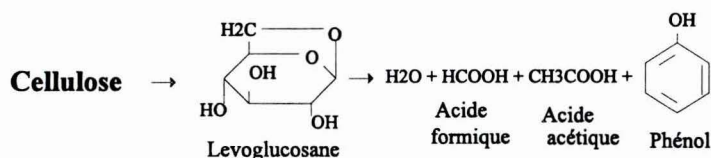
En effet, on ne peut parler de la dégradation de la cellulose sans évoquer sa structure cristalline.

Ce réseau cristallin, dû à l'association étroite des chaînes polymériques de glucose par liaison hydrogène, confère à la cellulose sa stabilité thermique. Il convient de noter une dégradation de la cellulose cristalline parfaitement pure entre 325 et 375°C. Ce résultat ne tient pas compte, comme nous allons le voir par la suite de l'environnement de la cellulose dans le bois. L'influence du degré de cristallinité a été étudié en détail par Cabradilla et Zeronian en 1976, et s'est révélée étroitement corrélée avec la température de décomposition de la cellulose. A 200°C, la structure cristalline augmente à cause de la dégradation de structures moins bien ordonnées. Cette augmentation est également observée par Roffael et Schaller entre 120°et 160°C. Il semblerait que la cellulose traitée à 280°C soit légèrement plus cristalline. Avat cite les observations de VANIGUCHI et NAKATO sur la modification de la cristallinité de la cellulose à partir de 210°C et le passage à l'état amorphe à 270°C, c'est à dire que la cellulose perdrait son caractère ordonné ayant pour conséquence une diminution de sa stabilité thermique [AVAT 93]. Cette décomposition s'explique par une réduction du poids moléculaire due à des ruptures aléatoires de liaisons internes [SHAFIZADEH- BRADBURY 79], ayant lieu préférentiellement aux jonctions des régions cristallines et amorphes. Lorsque la cristallinité diminue, la perte d'eau est plus importante se traduisant par une perte de masse entre 200 et 300°C [AVAT 93]. Pourtant selon certains auteurs, le degré de cristallinisation serait maintenu et ce, même avec une réduction de 50% du poids, après quoi la cristallinité décroît rapidement. On peut expliquer ce phénomène par la présence ou non d'eau au niveau de la cellulose. Une cellulose non hydratée se dépolymérise plus vite qu'un échantillon hydraté jusqu'à une température de 250°C. En effet, l'eau inhibe les scissions de chaînes et permet une recristallisation pendant le traitement.

La chimie de la décomposition thermique de la cellulose est particulièrement difficile en raison de l'instabilité des constituants formés et de la complexité des mélanges formés. Néanmoins certains auteurs tels que Shafizadeh, Hillis, Antal ou Bridgewater ont tenté de décrire les différentes réactions biochimiques rencontrées lors d'une pyrolyse. Shafizadeh constate une production de lévoglucosane (1,6- β Glucopyranose) jusqu'à hauteur de 60%, particulièrement sous pression réduite [SHAFIZADEH 79]. En fait, ces réactions de déshydratation s'accompagnent aussi d'une formation de dérivés pyraniques et furaniques incluant le lévoglucosénone. La formation de lévoglucosane et l'ensemble des réactions pyrolytiques ont été largement traités afin d'élucider les différents mécanismes mis en jeu. La question de savoir si le lévoglucosane est formé directement à partir de la cellulose ou par l'intermédiaire d'une autre forme anhydre de sucre a été longuement discutée : Beaumont a proposé le 1,4-anhydro-glucopyranose ou le 1,2-anhydro-glucopyranose. La décomposition du lévoglucosane entraîne la formation entre autre d'un composé intermédiaire de l'acide acétique, l'aldéhyde glycollique, selon un mécanisme décrit par Kang. La formation d'acide acétique, jouant un rôle de catalyseur, favorise l'hydrolyse des microfibrilles dans les régions amorphes de la cellulose [HILLIS 75-SHAFIZADEH 79]. Enfin, une forte endothermicité de la cellulose est attribuée à l'évaporation du lévoglucosane [SHAFIZADEH 84]

Antal propose un mécanisme de dégradation de la cellulose entraînant l'utilisation de radicaux libres. Ces réactions ont d'abord été proposées par GOLOVA, alors que l'ensemble des réactions hétérolytiques supposant des réaménagements et déplacements moléculaires a été décrit par différents auteurs [SHAFIZADEH 80]. Ce dernier propose, à basse température, c'est à dire **inférieure à 300°C**, le mécanisme de dégradation suivant qui est le plus souvent repris par différents auteurs :

- scission des chaînes diminuant le degré de polymérisation (150°C-190°C),
- apparition de radicaux libres (mécanismes d'initiation de la pyrolyse, propagation et formation de produits). Les radicaux entraînent la scission des chaînes et induisent des réactions d'oxydation,
- réaction de déshydratation le long de la chaîne,
- formation de fonctions carbonyle et carboxyle,
- émission de monoxyde de carbone (décarbonisation) et de dioxyde de carbone (décarboxylation).



A 300°C, le même auteur propose un deuxième mécanisme ; Dépolymérisation par transglycosylation avec production de lévoglucosane. Les transglycosylations inter et intra- moléculaires sont accompagnées de déshydratation conduisant à des composés insaturés (furfural par exemple). Le lévoglucosénone, composé identifié par Halpern est issu des réactions de déshydratation précédentes.

Si on mélange les composés que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine de façon à obtenir le bois, on a une apparition des phénomènes à plus basse température que pour le bois lui-même [AUGUSTIN 63 cité par AVAT], contrairement à Domansky qui obtient un thermogramme identique. En fait, il faut noter une moins bonne stabilité de la cellulose pure isolée par rapport à celle encore liée au bois essentiellement due à l'existence d'une structure complexe et rigide dans les matériaux. Des recherches ont été menées sur les produits de dégradation des composés intermédiaires issus des différentes réactions thermochimiques, il en résulte une parfaite analogie avec ceux issus de la cellulose ou à une partie de celle-ci, ce qui établit leur rôle intermédiaire dans la pyrolyse.

3.2 - LES HEMICELLULOSES

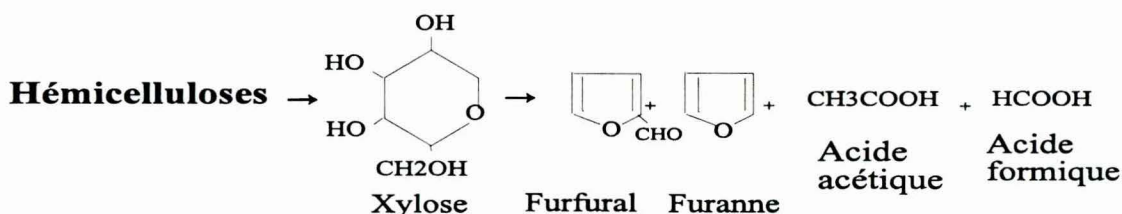
Ces polysaccharides non cellulotiques sont les composants du bois les plus sensibles thermiquement, montrant une perte de poids à partir de 200°C [SHAFIZADEH et MACGINNIS 71]. Le comportement du bois vis à vis de l'eau confirme ce résultat : on sait en effet que ce sont les hémicelluloses qui sont responsables du comportement hygroscopique du bois et des propriétés de gonflement en papeterie. Or, le bois torréfié par un traitement thermique à 220-280°C, ne reprend plus d'humidité comme le fait le bois après séchage à 105°C. C'est donc un argument pour affirmer que les hémicelluloses sont détruites dans la zone de torréfaction, à des températures comprises entre 180 et 280°C. Cependant, les différents types d'hémicelluloses n'ont pas le même comportement vis à vis de la température de traitement [AVAT 93].

Un classement basé sur la perte de masse et les degrés de décomposition d'un certain nombre d'hémicelluloses a été établi. On peut citer une vitesse maximale de perte de masse pour l'arabino-4-0-méthyl-D-glucuronoxylane à 249°C, à 302°C pour le galactane ou 305°C pour l'arabino-galactane. SHAFIZADEH (71) a examiné le comportement thermique de carbohydrates en modélisant celui-ci à partir de l'étude de xylane isolé d'une tige de coton. La dégradation thermique des hémicelluloses se produit à des températures inférieures à celles de la cellulose. D'ailleurs Beaumont confirme ces résultats par la nature des produits dégagés [BEAUMONT 81]:

- jusqu'à 180°C, on obtient que de l'eau et une trace de méthanol,
- de 180 à 280°C, apparaissent progressivement des produits supplémentaires : acide formique, acide acétique, furfural,
- à partir de 280°C, d'autres produits plus lourds commencent à apparaître, lesquels ne peuvent qu'être attribués à la lignine.

Or, il est aisé de relier les produits dégagés dans la zone intermédiaire à la structure des hémicelluloses, plus précisément à la structure du xylane qui est le principal constituant de cette catégorie :

- l'eau provient de la déshydratation du xylane,
- l'acide acétique a pour origine les groupements acétyles substitués en position 3-0 sur les unités xyloses,
- le furfural provient de la déshydratation du xylose par un mécanisme proche de celui connu pour sa déshydratation en solution aqueuse acide,
- le méthanol se forme à partir des groupements méthoxyles,
- l'acide formique est issu des groupements carboxyles de l'acide glucuronique.



Avat observe une exothermicité à 260°C pour l'hémicellulose isolé à partir des bois durs et à 180°C pour un bois tendre. En annexe 1, on retrouvera la composition en polysaccharides des bois tendres et des bois durs à l'origine de ces différences. Le glucose étant beaucoup plus stable thermiquement que le galactose, on peut expliquer la tenue plus élevée des chaînes de glucane vis à vis de celles de galactanes. Le xylane se dégrade ainsi moins vite que le mannane (195°C) et le galactane (150°C). Le galactane est le composé des homopolysaccharides qui se décompose le plus rapidement. Par contre, à haute température les 2 composés (mannane et galactane) évoluent plus lentement que le xylane. Pour Béal, l'arabinogalactane se dégraderait aussi rapidement que le galactane, il attribue cette propriété à la fragilité de l'arabinose. Enfin la présence de substitution du type acide 4-0- méthyl-D-glucuronique sur les chaînes de xyloxy favorise une dégradation rapide du polymère [AVAT 93].

Le mécanisme de décomposition des hémicelluloses est expliqué différemment selon les auteurs. Certains le décrivent en 2 étapes [FENGEL 66], d'autres en 3 étapes. Cet auteur propose le mécanisme suivant : de 232°C à 245°C, les réactions mises en jeu seraient à l'origine de la dégradation de l'acide 4-0-méthyl -glucuronique responsable de la formation d'acide formique, suivi par la décomposition du xylane et la production de furfural entre 245°C et 270°C. Au delà de 270°C, il y aurait la production des plus petites molécules (produits volatiles), les produits lourds étant attribués à la dégradation de la lignine.

3.3 - LES LIGNINES

La majorité des articles traitant de la dégradation de la lignine ont été publiés par Antal et Mattila (71). Comme le remarque Avat, les lignines semblent subir des transformations physiques et des réactions de condensation à basse température plutôt qu'une dégradation réelle qui n'intervient qu'au delà de 400°C.

La lignine de Klason (lignine issue de l'hydrolyse des sucres avec H₂SO₄ à 72%) des résineux se dégrade plus tardivement que celle des feuillus, en effet, ces dernières contiennent plus d'unités syringyles plus fragiles thermiquement. L'explication de ce phénomène réside dans le fait que les unités propane-syringol sont moins liées statistiquement au squelette de la lignine que les unités propane-guaiacol. Il faut retenir néanmoins que la lignine de Klason même si celle-ci subit des transformations physico-chimiques à basse température perd peu de masse jusqu'à 400°C [TANG 68 - SHAFIZADEH 71]. En fin de régime isotherme à 250°C, 14.4% de la perte de masse de bois proviendrait des dégradations de l'holocellulose et 2,3% des lignines [AVAT 93]. Alder souligne les travaux de Ramiah et de Tang sur les transformations de la lignine à partir de 230°C et une dégradation à partir de 390°C alors que pour la lignine de Klason, les premières réactions débuteraient aux environs de 320°C jusqu'à 400°C. Le degré de condensation est le facteur déterminant dans le comportement thermique de la lignine, car même en chauffant jusqu'à 500°C, plus de la moitié de ce composé reste en l'état.

L'analyse de la lignine par spectrométrie infra-rouge montre une diminution de l'ensemble des liaisons hydrogènes et des liaisons carbone-oxygène débutant à 275°C, pour disparaître complètement à 375°C. HATAKEYAMA (69) a même observé un clivage des liaisons hydrogènes à des températures basses (60°C-80°C) et des modifications des liaisons carbone-oxygène à 180°C. D'autres composés volatils minoritaires tels l'acide formique et le formaldéhyde présente un spectre très étroit avec un pic respectivement à 100°C et 190°C suivi d'une chute brutale. Cet événement rend compte de l'étape de dégradation thermique à basse température impliquant la décomposition des chaînes aliphatiques. D'ailleurs AVAT note que lorsque le guaiacyl- propane est l'unité pré-dominante (pin), il se dégrade en produit phénylalkyle, formaldéhyde et autres composés volatiles. Dès lors, le formaldéhyde induirait des condensations. Par contre, quand l'unité syringyle est présente, les groupes méthoxy empêchent la condensation avec le formaldéhyde. A 260°-280°C, le caractère hydrophile des lignines est réduit par les condensations et les différentes modifications de la molécule.

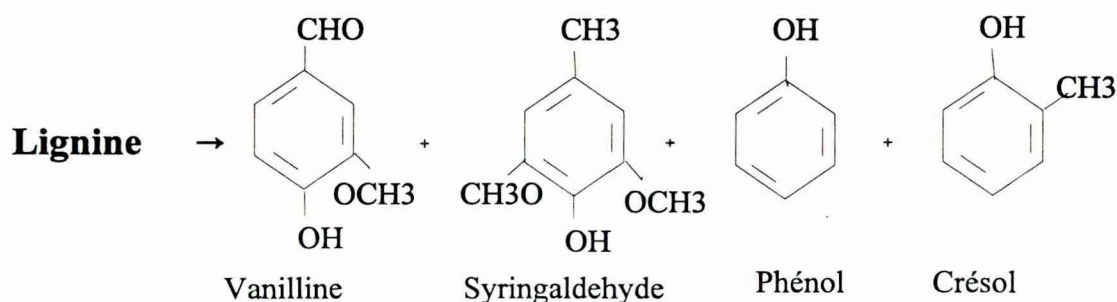
Avat décrit les principales modifications sur la lignine de Klason de la façon suivante :

- disparition à 240°C des fonctions carbonyles conjuguées avec le cycle benzénique (groupe

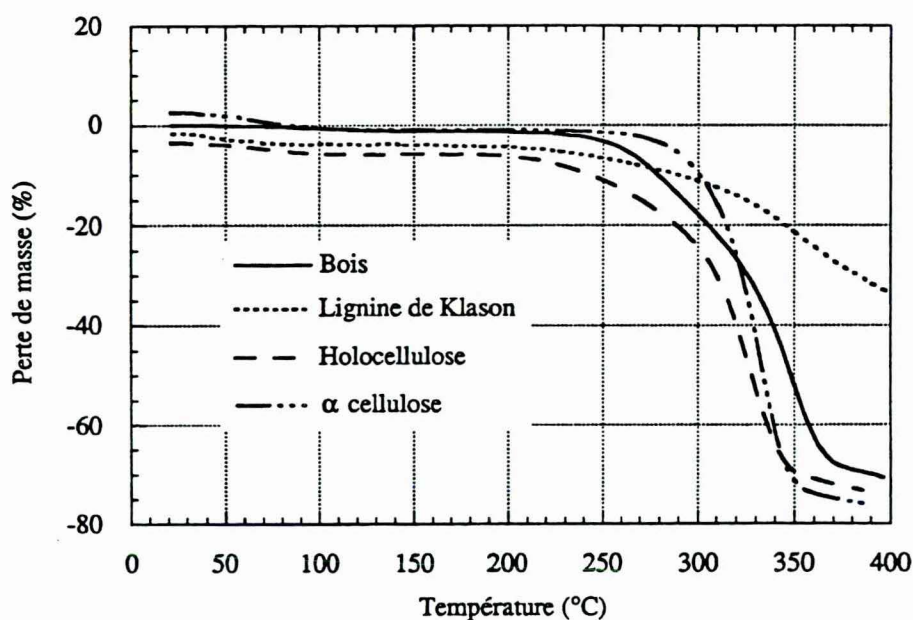
hydroxyle primaire et fonction aldéhyde),

- rupture au niveau du noyau aromatique des doubles liaisons à 260°C puis reformation de celles-ci à 280°C. Les liaisons ester seraient moins stables si des fonctions méthoxyles étaient présentes sur le noyau aromatique et des groupes hydroxyles en position para sur les liaisons benzyl-éther.

La fraction gazeuse issue de la pyrolyse de la lignine est apparemment la source principale de méthane [ALLAN 71]. La production de méthane atteint un pic vers 400°C mais continue bien au-delà et ce jusqu'à 800°C. Similairement, la formation de CO et CO₂ est étendue sur un plus large éventail de température ; elle débute pour les deux composés vers 150°C et se prolonge au delà de 700°C. Le méthanol et le gaïacol sont caractérisés par un pic centré sur 350°C. Leur présence et celle de l'acide formique et du formaldéhyde mettent en évidence deux étapes dans le process de transformation de la lignine : la fragmentation de la majeure partie des composés phénoliques à haute température et parallèlement la production de CO, de CO₂ et de méthane.



L'évolution des composés chimiques du bois en fonction du traitement thermique est représentée dans le graphe ci-après : Perte de masse en % en fonction de la température.



3.4 - AUTRES COMPOSES

En ce qui concerne les autres composés du bois et leur comportement vis à vis d'un traitement thermique aux environ de 300°C, la littérature n'est pas très riche. De nombreux travaux ont été menés sur le séchage du bois et les résultats issus de ces observations permettent d'apprécier le comportement de certains composants à basse température.

On peut noter pour le séchage haute température (120°C) n'entraîne pas de manière significative le départ des composés terpéniques. Par contre à 90°C, il y aurait plutôt tendance à un départ de ces derniers. On constate cependant que les terpènes évoluent dans leur composition lors d'un traitement thermique basse température et que ces transformations sont fonction de la température. Il est intéressant de noter en particulier l'augmentation significative en α -terpinéol des extraits de bois séché à 120°C, produit pouvant avoir une influence sur les propriétés et la durabilité du bois [FILLIATRE, RAOUX].

Moutounet a travaillé sur l'évolution des tanins de chêne (castalgin, castalin et acide ellagique) durant un traitement thermique. Ces travaux révèlent une diminution rapide de castalgin et simultanément une augmentation en acide ellagique jusqu'à 215°C. A 215°C après une heure de traitement ou après six heures à 185°C, le castalgin est totalement dégradé alors que l'acide ellagique augmente. Le pourcentage de castalin quant à lui décroît aux environs de 165°C pour disparaître totalement à 185°C. Ces observations sur le comportement de ces 3 extraits peuvent être obtenues soit après 3 heures à 195°C ou 6 heures à 175°C . Le résultat de ces études ne nous permettent pas actuellement de corréler ces observations à leurs effets sur la durabilité ou à toutes autres propriétés du bois torréfié.

3.5 - CONCLUSION PARTIELLE

Les bois de résineux commencent à être dégradés plus tôt que ceux des feuillus. Mais à plus haute température, le maximum de perte de masse pour les résineux se situe à 300°C au lieu de 280°C pour les feuillus.

La nature des hémicelluloses est responsable de la vitesse de dégradation du bois. Les résineux sont riches en galactanes (très sensible à la température) et riche en mannanes (décomposition rapide mais qui se prolonge à haute température). Les feuillus sont plutôt riche en xylanes, composé qui commence à se dégrader à température plus élevée que celle des mannanes mais dont la décomposition totale se situe avant celle des mannanes. Les essences sont d'autant plus sensibles à une augmentation de la température qu'elles sont riches en galactanes (résineux), en arabinoses (résineux et peuplier), en acide uronique (peuplier) ou que leurs hémicelluloses soient substituées par des groupements acétyles ou 4-O-méthyl (peuplier).

Plus les lignines sont condensées, plus elles sont résistantes à la température. Ce degré de condensation peut être différent pour une même espèce, ce qui explique les différences de comportement.

On peut conclure que c'est l'altération des hémicelluloses et dans une moindre mesure de la cellulose, notamment par les réactions secondaires provoquées par les produits de cette

dégradation, qui vont être à l'origine des nouvelles propriétés du bois torréfié. Les lignines, quant à elles, ne devraient jouer qu'un rôle secondaire en le sens qu'elles sont peu altérées.

4 - CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES DU BOIS

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence plusieurs transformations chimiques qui se produisent dans le matériau bois au cours du traitement thermique et qui lui confèrent de nouvelles propriétés. La composition chimique des bois traités est certainement la principale composante qui influe sur le produit final. La difficulté d'étudier l'évolution de tous les composés constitutifs du bois d'une essence, a poussé la majorité des auteurs à comparer plusieurs essences de composition chimique différente afin de pouvoir déterminer la responsabilité des différents constituants dans les modifications physico-chimiques qui apparaissent pendant le traitement thermique.

4.1 - DURABILITE CONFEREE DU BOIS TORREFIE

Le traitement thermique a de nombreuses conséquences sur le matériau. La première est la diminution de l'hygroscopie du bois empêchant les champignons et les bactéries de se développer puisque l'environnement ne leur est plus favorable. Le matériau devient alors beaucoup moins sensible à l'attaque des micro-organismes et plus apte à être utilisé en environnement traditionnellement hostile au bois (forte humidité, extérieurs...)[AVAT 93].

En effet, des essences ayant une faible durabilité et difficiles à traiter par des méthodes classiques de préservation comme l'épicéa, le sapin et le peuplier, sont très résistantes aux attaques de champignons lorsqu'elles sont traitées à 250°C durant 10 à 20 minutes, seules les termites affectent toujours le bois traité. Des essais de préservation menés par Dirol et Guyonnet ont montré une résistance des essences traitées après six semaines d'exposition aux champignons. Il faut noter qu'un traitement de 10 minutes est tout aussi efficace que celui à 20 minutes voire meilleur pour résister à certains types de champignons [DIROL 93].

Des premiers essais sur le pin sylvestre donnent d'excellents résultats après 16 semaines d'exposition aux champignons *Coniophora puteana*, *Gloeophyllum trabéum* et *Poria placenta* (champignons de référence dans la norme française EN 113) pour un traitement à 260°C pendant 15 minutes. Déon constate aussi que le hêtre traité à 250°C et 260°C résiste même assez bien aux champignons de pourriture cubique agressif des zones tropicales (ce champignon s'attaque d'abord aux polysaccharides puis à la lignine) [DEON 89]. Des essais menés par Néya toujours sur le hêtre (bois de faible durabilité naturelle) à 250°C pendant 3 heures montre que le matériau résiste alors parfaitement à *Antrodia* sp (champignon de référence dans la norme française EN 113) mais la contrainte de rupture en flexion chute alors de plus de la moitié [NEYA 93].

4.2 - CARACTERE HYDROPHILE DU BOIS

Il apparaît nettement que l'hygroscopie du bois est liée à sa composition chimique. En outre parmi les principaux constituants chimiques du bois, les hémicelluloses sont ceux qui ont la plus grande capacité de reprise d'eau due à leur groupement hydroxyle, suivies de la cellulose puis de la lignine.

Avat constate que le traitement thermique joue un rôle d'autant plus important sur l'hygroscopicité du matériau que les humidités relatives sont élevées. A basse humidité relative (52-66%), la nature des essences jouent un grand rôle. A haute humidité relative (75-83%), un traitement à 220°C est beaucoup plus efficace pour les résineux que pour les feuillus. Elle explique ce résultat par la présence d'hémicelluloses riches en galactane se dégradant plus rapidement et beaucoup plus tôt que le xylane plus abondant dans les hémicelluloses des feuillus. Cependant, lorsque la température de traitement augmente, les reprises d'humidité diminuent et le traitement est alors plus efficace pour les feuillus que pour les résineux. L'auteur de ces travaux attribue ce comportement au mannane, principale hémicellulose des résineux, dont la dégradation se prolonge dans le temps alors que les hémicelluloses des feuillus sont détruites. Ceci confirme bien la responsabilité des hémicelluloses dans le caractère hydrophile du bois. Ainsi un bois torréfié ne reprend que 3% d'humidité en milieu ambiant (le maximum est de 5%) [BARTHOLIN et al 85] alors qu'un bois non traité thermiquement s'équilibre dans nos régions aux environs de 16% d'humidité. Les amplitudes de variation de teneur en l'eau à l'équilibre thermodynamique sont plus importantes pour le bois d'oeuvre non traité thermiquement.

4.3 - EVOLUTION DE LA STRUCTURE DU MATERIAU

Le traitement thermique a également une influence sur la stabilité dimensionnelle du bois, lié à son hygroscopicité. En effet, lorsque celui-ci est humide, un certain nombre de molécules d'eau se fixe sur les sites hydroxyles libres du bois et ce dernier gonfle. Lorsque la température du traitement augmente, les hémicelluloses sont dégradées et le nombre de sites hydroxyles diminue d'où une stabilité dimensionnelle du bois accrue. Les observations faites au niveau de la reprise d'humidité pour les feuillus et les résineux peuvent être faites de la même façon pour les variations dimensionnelles avec un gonflement qui est directement lié aux capacités de reprise d'humidité du matériau.

La densité apparente est obtenue en divisant la masse du bois par son volume. Elle semble diminuer lorsque la température du traitement augmente excepté pour le hêtre [AVAT 93]. Elle explique ce résultat par un retrait plus important que la perte de masse pour cette essence.

La dégradation chimique subie par le bois au cours d'une torréfaction entraîne des réarrangements moléculaires. Connaissant la structure anatomique du bois, on peut penser que ces événements peuvent entraîner une dégradation des membranes jouant un rôle important dans les phénomènes de diffusion de la vapeur d'eau. D'après Wosniack, le volume poreux augmente avec la température du traitement [WOSNIACK 82]. Hillis annonce un ramollissement de la lignine vers 240°C qui serait à l'origine de la disparition progressive de la lamelle moyenne [HILLIS 78]. Avat attribue l'essentiel des phénomènes de diffusion dans le bois torréfié aux modifications chimiques et non à une possible dégradation des membranes, des ponctuations et des perforations [AVAT 93].

Les modifications des constituants du bois ont des répercussions sur les propriétés mécaniques de ce dernier. Ces aspects, bien qu'extrêmement importants si l'on considère l'utilisation du bois comme matériau de construction, ne seront pas développés ici. En effet, la littérature dans ce domaine est relativement peu fournie (travaux japonais et néerlandais).

4.4 - COLORATION DU MATERIAU

La variabilité de la couleur du bois a de multiples origines liées :

- strictement au matériau bois (anatomie, espèce, provenance, individus, sol, âge, ...)
- aux agents extérieurs (photodégradation, micro-organismes, séchage artificiel, traitements thermiques,...) [JANIN 89].

La couleur du bois est fortement influencée par la température du traitement thermique [DUPONT 28]. Cet auteur constate une couleur de plus en plus brune du bois lorsque la température augmente. Ce brunissement est à l'origine de l'appellation : "bois roux ou bois torréfié".

Pour chaque température et temps de traitement, une essence possède une couleur caractéristique. D'après Henardi cité par Fengel, la formation de groupements aldéhydes jaunit le matériau et serait donc à l'origine d'une partie de l'évolution de la coloration. Le brunissement éventuel pendant le séchage met en jeu les fonctions réductrices des sucres et les fonctions amines des composés aminés. AVAT souligne que cette réaction peut se développer lors du traitement thermique suite à un dégagement de l'acide acétique. Ses travaux ont permis de constater une diminution de la clarté d'un échantillon de bois, et ce, quelle que soit l'essence, avec l'augmentation de la température du traitement. Une étude de la coloration du matériau dans la masse a permis d'observer des évolutions de la réticulation avec le diamètre de l'échantillon. Ces transformations seraient plus importantes à 240°C alors qu'à 260°C, elle seraient beaucoup plus faibles. En fait, celles-ci seraient dues à des réactions secondaires exothermiques générées dans le matériau favorisant davantage la dégradation des lignines que celle des carbohydrates. Donc, à 260°C, il y aurait une meilleure homogénéité dans la masse en raison des phénomènes de conduction de la chaleur plus importants qu'à 240°C (réactions exothermiques moins nombreuses). Cette coloration à coeur est recherchée puisqu'elle permet l'usinage des pièces de bois après le traitement. Les traitements classiques de coloration de surface (peintures, vernis,.etc) qui eux sont définitifs, ne sont plus nécessaires.

CONCLUSION

Les conditions opératoires : temps de séjour, vitesse de chauffage, gaz de balayage, pression et la nature du bois : essence, taille et humidité, sont autant de paramètres dont il faut tenir compte pour l'obtention d'un bois torréfié. La présence d'oxygène est absolument à exclure car la cellulose se dégrade plus rapidement dans ces conditions et les propriétés mécaniques du matériau obtenu sont notablement affaiblies.

Les mécanismes des transformations physico-chimiques du bois diffèrent selon que l'on considère les gymnospermes ou les angiospermes et selon l'essence à l'intérieur même de ces groupes. Cette différence est essentiellement due à la nature de leurs hémicelluloses. On retiendra une dégradation plus rapide du bois de résineux (190 °C) alors que celui d'un feuillu comme le hêtre se dégrade aux environs de 205°C. A l'opposé, à plus haute température (280°C), on remarquera une vitesse de perte de masse donc une dégradation supérieure pour les résineux. Elle est due à la présence de mannanes chez les résineux, composé dont la dégradation se prolonge

à des températures supérieures à celle du xylane, composé majoritaire des hémicelluloses des feuillus.

Les résineux sont plus riches en lignines dont la résistance thermique est supérieure à celle des feuillus (la résistance des lignines est fonction de leur degré de condensation). Cette propriété leur permet de masquer la plus grande fragilité de leur holocellulose. Ainsi, les différences observées entre essences d'un même groupe sont essentiellement dues aux lignines pour les résineux alors que pour les feuillus, elles proviennent non seulement de la nature des lignines mais également de la nature de leurs hémicelluloses.

Le caractère hydrophobe du bois torréfié est directement lié aux modifications chimiques et surtout à la destruction des hémicelluloses qui sont directement responsables de la diminution de l'hygroscopie du bois. Cette propriété, extrêmement intéressante au niveau des utilisations du bois en extérieur (stabilité dimensionnelle), varie en fonction de l'essence traitée et du traitement thermique appliqué.

Les nouvelles propriétés conférées au bois torréfié : durabilité, couleur, hygroscopicité, etc offrent des perspectives d'avenir prometteuses et donc de nouvelles applications pour ce matériau. Cependant, les travaux qui relient à la fois les aspects réactionnels fondamentaux, aux propriétés physiques et mécaniques du bois torréfié, sont très partiels. En outre, si cette recherche bibliographique a permis d'analyser l'ensemble des études menées sur ces différents mécanismes, elle a mis en évidence de nombreuses zones d'ombre, ce qui explique du reste que plusieurs équipes travaillent actuellement sur ce sujet.

Références bibliographiques

- AVAT F., 1989. Rapport de DEA: Nature et rôle des extractibles dans la réтификаtion du bois.
- AVAT F., 1993. Thèse. Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois (20-300°C). Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. Ecole des Mines de Paris et de St Etienne.
- BARTHOLIN M C., BESSET H., BOURGOIS J., GUYONNET R., 1985. Etudes des propriétés énergétiques du bois torréfié. rapport final AFME.
- BASCH A., 1975. j polym.Sci.Lett.Ed.13,493-499.
- BEAUMONT O., 1981. Thèse. Pyrolyse extractive du bois. Ecole des Mines de Paris
- BEAUMONT O. et al., 1986. Test de 8 combustibles issus de la biomasse dans une chaudière automatique à bois. Revue gen. therm. Fr. n°291.
- CAZILLAC J.M., 1988.Mémoire d'ingénieur. Etude sur la torréfaction du bois. ENITA de Dijon.
- DEON G., 1989. Etude sur le bois torréfié. Ed. Cirad-forêt.
- DIROL D., GUYONNET R., 1993. Document n° IRG/WP avril 1993. The improvement of wood durability by retification process.
- DUPONT., 1941. Le bois carburant. Ed.Société nationale d'encouragement à l'utilisation des carburants forestiers. 19-25.
- FENGEL D.,1983. Wood chemistry, ultrastructure, réactions. Ed. Walter de gruyter.
- FILLIATRE C., RAOUX H., 1995. Institut du pin Université Bordeaux. Séchage du pin maritime. Devenir de l'essence de terebentine du bois selon la température de séchage.
- FREY-WYSSLING A., 1969(Cité par Avat). Fortschr. Chem. Org . Natust., 27, 1-30.
- HALUK J.F., 1994. Le bois materiau d'ingenierie. Composition chimique du bois. 2,55-89.Ed.ARBOLOR.
- HILLIS W.E., 1975. j. of the institute of wood science 7,2,60-67.
- JANIN G., 1994. Le bois materiau d'ingenierie: Colorimétrie, principe de la couleur, application au bois 10, 379-399. Ed.ARBOLOR.
- JANIN G., ORY J.M., 1994. Le bois materiau d'ingenierie 11, 402-405. Ed.ARBOLOR.
- JOSELEAU J.P., 1980. Les polymères végétaux. Ed. Bordas.
- KELLER R., 1994. Le bois materiau d'ingenierie: La constitution du bois. Ed.ARBOLOR.
- KROTKINE G., 1984. Le bois et la chimie. Pense Precis du bois ESB.1, 51-55.Ed H.VIAL.
- MONTIES B., 1980. Les polymères végétaux. Ed. Bordas.
- NEYA B., DEON G., LOUBINOUX B., 1995. Conséquences de la torréfaction sur la durabilité naturelle du bois de hêtre. Bois et Forêts des Tropiques n°244. Ed. Cirad-forêt.
- ROLAND J.C., 1980. Les polymères végétaux. Ed. BORDAS.
- SARKANEN K.V., LUDWIG C.H., 1971. Definition and nomenclature in lignins, occurrences formation structure and reaction. Ed.Sarkanen K.V, Wiley-interscience, 11-18.
- SHAFIZADEH F., 1975. Industrial pyrolysis of cellulosic materials. Appl.Poly.Symp n °28, 153-174.
- SHAFIZADEH F., 1976. Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins. Ed.Academic press.
- SJÖSTRÖM E., 1981. Wood chemistry. Ed. Academic press.
- TANG W.K., 1968. Cité par Lapierre 1986 J. Appl. Poly. Sci .4561-4572.
- WOSNIAK E., 1982. Thèse. Evolution de la texture poreuse du bois de hêtre, au cours de sa pyrolyse.Université de Haute Alsace.